

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **2002-184466**(43)Date of publication of application : **28.06.2002**

(51)Int.Cl.

H01M 10/40
H01M 2/02
// H01M 2/16(21)Application number : **2000-376935**(71)Applicant : **MITSUBISHI CHEMICALS CORP**(22)Date of filing : **12.12.2000**(72)Inventor : **YAMAMOTO MASAKI****(54) BATTERY FOR PORTABLE EQUIPMENT****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery for portable equipment ensuring high safety and being small and lightweight, while having a high capacity and a high energy density.

SOLUTION: The battery for portable equipment includes a battery element constructed of cell elements having a positive electrode, a negative electrode and an electrolyte layer. The electrolyte layer uses a spacer made of a porous membrane as support that is impregnated with an electrolyte containing a crosslinked polymer.

LEGAL STATUS[Date of request for examination] **02.04.2004**

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-184466
(P2002-184466A)

(43) 公開日 平成14年6月28日 (2002. 6. 28)

(51) IntCl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	B 5 H 0 1 1
2/02		2/02	K 5 H 0 2 1
// H 0 1 M 2/16		2/16	P 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-376935(P2000-376935)

(22) 出願日 平成12年12月12日 (2000. 12. 12)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 山本 昌樹

神奈川県横浜市青葉区鳴志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 暁司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 携帯機器用電池

(57) 【要約】

【課題】 安全性が高く、小型かつ軽量の、高容量及び高エネルギー密度の携帯機器用電池を提供する。

【解決手段】 正極、負極及び電解質層を有する単位電池要素から構成される電池要素を含む携帯機器用電池において、該電解質層が多孔性膜からなるスペーサーを支持体とし、これに架橋性ポリマーを含む電解質を含浸してなることを特徴とする携帯機器用電池。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極、負極及び電解質層を有する単位電池要素から構成される電池要素を含む携帯機器用電池において、該電解質層が多孔性膜からなるスペーサーを支持体とし、これに架橋性ポリマーを含む電解質を含浸してなることを特徴とする携帯機器用電池。

【請求項 2】 スペーサーがポリオレフィンの多孔性延伸膜からなることを特徴とする請求項 1 に記載の携帯機器用電池。

【請求項 3】 スペーサーの 100℃における熱収縮率が、1 方向あたり 10%以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の携帯機器用電池。

【請求項 4】 架橋性ポリマーがアクリル系ポリマーよりなることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の携帯機器用電池。

【請求項 5】 アクリル系ポリマーがアクリロイル基を有するモノマーを重合させたポリマーであることを特徴とする請求項 4 に記載の携帯機器用電池。

【請求項 6】 アクリロイル基を有するモノマーの全モノマーに対する割合が、50 重量%以上であるアクリル系ポリマーを使用することを特徴とする請求項 5 に記載の携帯機器用電池。

【請求項 7】 電解質の全重量に対する架橋性ポリマー含量が、0.1～80 重量%であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の携帯機器用電池。

【請求項 8】 電解質層と正極又は負極との接触面における電解質層の面積が、該接触面における正極又は負極の面積よりもそれぞれ大きいことを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の携帯機器用電池。

【請求項 9】 電解質層と正極又は負極との接触面における電解質層の面積が、該接触面における正極又は負極の面積のそれぞれ 120%以下であることを特徴とする請求項 8 に記載の携帯機器用電池。

【請求項 10】 電池要素を可撓性のある外装ケースに収納してなる電池収納体からなることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の携帯機器用電池。

【請求項 11】 前記外装ケースが、金属層の両面を樹脂層で被覆したラミネートフィルムからなるものであることを特徴とする請求項 10 に記載の携帯機器用電池。

【請求項 12】 外装ケースの重量が、電池収納体の重量の 10%以下であることを特徴とする請求項 10 又は 11 に記載の携帯機器用電池。

【請求項 13】 正極又は負極の少なくとも一方が活物質を有する電極材料層と集電体とから形成されていることを特徴とする請求項 1 乃至 12 のいずれかに記載の携帯機器用電池。

【請求項 14】 電池要素がリチウム二次電池であることを特徴とする請求項 1 乃至 13 のいずれかに記載の携帯機器用電池。

【請求項 15】 電解質が、スペーサーに、モノマー、

溶質及び非水系溶媒を有する溶液を含浸させた後、加熱又は紫外線照射により、モノマーを重合して架橋性ポリマーを形成させてなることを特徴とする請求項 1 乃至 14 のいずれかに記載の携帯機器用電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、携帯機器用電池に関し、詳しくは、電池特性に優れかつ安全性に優れた携帯機器用電池に関する。

【0002】

【従来の技術】電池は通常、活物質を主成分とする正極及び負極、並びに多孔性よりなるスペーサーを支持体としてこれに電解液を含浸してなる電解質層より構成される単位電池要素を基本として形成される。この単位電池要素を積層して形成される電池要素は、例えばリチウム二次電池の分野において広く用いられている。これらの電池要素は長尺に形成した単位電池要素を捲き回したり、平板状に形成した単位電池要素を複数積層することにより容量を確保している。捲回あるいは積層によって平板状に形成した電池要素を平板状ケースに収納してなる平板状電池は、例えばリチウム二次電池の分野において公知である。

【0003】リチウム二次電池のうち、平板状ケースとして、可撓性のあるラミネートフィルムを用いたものは、軽量であることから今後の採用が見込まれる。特に、機器の軽量化・小型化が切望される携帯機器（例えば、カラーノートパソコン、白黒ノートパソコン、ペン入力パソコンポケット（パームトップパソコン）、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電池ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディターミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブル CD、ミニディスク、電機シェーバー、電子翻訳機、自動車電話、トランシーバー、電動工具、電子手帳、電卓、メモリーカード、テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、カメラ、ペースメーカーや補聴器等の医療機器）用の電池としての需要が増大することが予想される。

【0004】これら携帯機器は、ユーザーが外出先で使用することをその主目的とするため、機器を長時間駆動できるようにすることが望まれる。すなわち、これら携帯機器を駆動する電池としては、容量の大きいものを用いることが必須となる。この課題を達成すべく、上記の電池要素においては、捲回数や積層数を増加させることにより、電池要素全体の活物質量を増加させて容量を上げる技術が用いられる。

【0005】ところが、電池要素全体の活物質量が増加すると、電池全体として相対的に熱がこもりやすい構造となる。従って、満充電の状態では電池を高温下（60℃程度）で保持すると、周囲環境の熱と、電池の部分的な

短絡により発生するジュール熱とが相まって、電池全体が数百℃（150℃程度）の高温となって発煙・発火する場合がある。

【0006】一方、携帯機器は、据え置きと異なり、ユーザーが携帯することに伴い様々な環境下で使用・放置されることが想定される。そのような例として、例えば猛暑の車中に放置されるような場合が挙げられ、この場合、携帯機器に搭載された電池は、上記の部分的な短絡による発煙・発火の危険性を有することとなる。従って、他の用途の電池と比較して、携帯機器用の電池においては、安全性の高いものが特に望まれるところである。

【0007】換言すれば、携帯機器用に使用される電池は、高容量化を目指しつつも、十分な安全性を確保しなければならないという相反する2つの技術課題を同時に解決することが望まれるのである。近年、電解質として電解液とポリマーとからなるゲル状電解質等を使用して電解液の漏液を有効に防止した、いわゆるポリマー電池が提案されているが、このような電池においても、未だ電池特性が十分ではなく、更なる性能向上が求められている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、その目的は、携帯機器用電池の電池性能を損なわずして、安全性がより高められた携帯機器用電池を提供することにある。また、本発明の他の目的は、製造が容易であり、サイクル特性、レート特性などの電池特性に優れた携帯機器用電池を提供することにある。本発明の更に他の目的は、小型かつ軽量であり、体積エネルギー密度や重量エネルギー密度に優れた携帯機器用電池を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、携帯機器用電池においては電解質の成分が重要であること、また該電解質として架橋性ポリマーを用いることによって、部分的な短絡の危険性が抑制され、安全性が格段に高くなることを見出し本発明を完成した。

【0010】すなわち、本発明の要旨は、下記（1）～（15）に存する。

（1）正極、負極及び電解質層を有する単位電池要素から構成される電池要素を含む携帯機器用電池において、該電解質層が多孔性膜からなるスペーサーを支持体とし、これに架橋性ポリマーを有する電解質を含浸してなることを特徴とする携帯機器用電池。

（2）スペーサーがポリオレフィンの多孔性延伸膜からなることを特徴とする（1）に記載の携帯機器用電池。

（3）スペーサーの100℃における熱収縮率が、1方向あたり10%以下であることを特徴とする（1）又は（2）に記載の携帯機器用電池。

（4）架橋性ポリマーがアクリル系ポリマーよりなることを特徴とする（1）乃至（3）のいずれかに記載の携帯機器用電池。

（5）アクリル系ポリマーがアクリロイル基を有するモノマーを重合させたポリマーであることを特徴とする（4）に記載の携帯機器用電池。

（6）アクリロイル基を有するモノマーの全モノマーに対する割合が、50重量%以上であるアクリル系ポリマーを使用することを特徴とする（5）に記載の携帯機器用電池。

（7）電解質の全重量に対する架橋性ポリマー含量が、0.1～80重量%であることを特徴とする（1）乃至（6）のいずれかに記載の携帯機器用電池。

（8）電解質層と正極又は負極との接触面における電解質層の面積が、該接触面における正極又は負極の面積よりもそれぞれ大きいことを特徴とする（1）乃至（7）のいずれかに記載の携帯機器用電池。

（9）電解質層と正極又は負極との接触面における電解質層の面積が、該接触面における正極又は負極の面積のそれぞれ120%以下であることを特徴とする（8）に記載の携帯機器用電池。

（10）電池要素を可撓性のある外装ケースに収納してなる電池収納体からなることを特徴とする（1）乃至（9）のいずれかに記載の携帯機器用電池。

（11）前記外装ケースが、金属層の両面を樹脂層で被覆したラミネートフィルムからなるものであることを特徴とする（10）に記載の携帯機器用電池。

（12）外装ケースの重量が、電池収納体の重量の10%以下であることを特徴とする（10）又は（11）に記載の携帯機器用電池。

（13）正極又は負極の少なくとも一方が活物質を有する電極材料層と集電体とから形成されていることを特徴とする（1）乃至（12）のいずれかに記載の携帯機器用電池。

（14）電池要素がリチウム二次電池であることを特徴とする（1）乃至（13）のいずれかに記載の携帯機器用電池。

（15）電解質が、スペーサーに、モノマー、溶質及び非水系溶媒を有する溶液を含浸させた後、加熱又は紫外線照射により、モノマーを重合して架橋性ポリマーを形成させてなることを特徴とする（1）乃至（14）のいずれかに記載の携帯機器用電池。

【0011】多孔性膜からなるスペーサーに、架橋性ポリマーを含浸させて電解質層を形成することによって安全性が向上する理由は様々考えられるが、その一つを以下に示す。つまり、携帯機器用電池を高温下にさらすと、電解質層を形成するスペーサーが熱収縮を起こす。その結果、電解質層の大きさがそれを挟む正・負極の大きさよりも小さくなるため、正・負極の端部での短絡が発生しやすくなる。しかし本発明においては、スペーサ

一内に架橋性ポリマーを存在させることにより、(1) 架橋性ポリマーの有する立体構造がスペーサーの熱収縮を抑制するのみならず、(2) 架橋性ポリマーによる、正・負極とスペーサーとのラミネーション接着性の向上によってスペーサーの熱収縮が抑制されることにより前記短絡の危険性が軽減されると考えられるのである。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明に係る携帯機器用電池に含まれる電池要素は、二次電池であればよく、特に制限されない。二次電池としては、例えば、ニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池、及びリチウム二次電池等を挙げることができるが、本発明の電池要素は、リチウム二次電池であることが好ましい。リチウム二次電池を使用することによって高寿命・高容量・小型・軽量の電池を実現することができる。

【0013】以下、一例として、本発明に係る携帯機器用電池に含まれる電池要素がリチウム二次電池である場合について詳細に説明する。電池要素は、通常正極、負極及び電解質層を有する単位電池要素よりなる。そこで、まず単位電池要素の構成要素である、電解質層、正極及び負極について説明する。電解質層は、多孔性膜からなるスペーサーを支持体とし、これに架橋性ポリマーを含む電解質を含浸してなる。架橋性ポリマーを有する電解質としては、通常、溶質と必要により所望の添加剤とを非水系溶媒に溶解した電解液を架橋性ポリマーで保持してなるゲル状電解質を挙げることができる。そして、該ゲル状電解質は、上記のスペーサーの空隙を含む正極と負極との間に存在し、スペーサーとゲル状電解質とが全体として電解質層を形成することとなる。

【0014】電解質の構成材料の一つである架橋性ポリマーは、架橋構造を有する高分子である。そのような架橋性ポリマーの基本骨格となる材料としては、例えば、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミドなどの重縮合によって生成させるもの、ポリウレタン、ポリウレアなどのように重付加によって生成されるもの、ポリメタクリル酸メチルなどのアクリル系ポリマーやポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニルなどのポリビニル系ポリマーなどの付加重合で生成されるもの等を挙げることができる。

【0015】本発明においては、スペーサーに含浸させてから重合させるのが好ましいことから、重合の制御が容易で重合時に副生成物が発生しない付加重合により生成される高分子を使用することが望ましい。このようなポリマーとしては、アクリル系ポリマーを挙げることができる。アクリル系ポリマーは、電池容量やレート特性、機械的強度等の電池特性上からも好ましい材料である。

【0016】アクリル系ポリマーとしては、アクリロイル基を有するモノマーを重合することにより得られるポリマーが特に好ましい。アクリロイル基を有するモノマーとしては、アクリロイル基を含有しているものであれ

ば特に限定はされないが、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリルアミド、2-エトキシエチルアクリレート、ジエチレングリコールエチルエーテルアクリレート、ポリエチレングリコールアルキルエーテルアクリレート、ポリプロピレングリコールアルキルエーテルアクリレート、2-シアノエチルアクリレートなどモノアクリレート類や、1、2-ブタンジオールアクリレート、1、3-ブタンジオールアクリレート、1、4-ブタンジオールアクリレート、ネオペンタンジオールアクリレート、1、6-ヘキサジオールアクリレートなどのアルカンジオールアクリレート類や、エチレングリコールアクリレート、ジエチレングリコールアクリレート、トリエチレングリコールアクリレート、テトラエチレングリコールアクリレートなどのポリエチレングリコールアクリレート類や、プロピレングリコールアクリレート、ジプロピレングリコールアクリレート、トリプロピレングリコールアクリレート、テトラプロピレングリコールアクリレートなどのポリプロピレングリコールアクリレート類や、ビスフェノールFエトキシレートアクリレート、ビスフェノールFエトキシレートジメタアクリレート、ビスフェノールAエトキシレートアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンエトキシレートトリアクリレート、トリメチロールプロパンプロポキシレートトリアクリレート、イソシアヌル酸エトキシレートトリアクリレート、グリセロールエトキシレートトリアクリレート、グリセロールプロポキシレートトリアクリレート、ペンタエリスリトールエトキシレートテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンエトキシレートテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールエトキシレートヘキサアクリレート等を挙げることができる。

【0017】これらの中でも、リチウムイオンの導電性の観点からエチレングリコールユニットを有するポリアクリレート系ポリマーが特に好ましい。本発明においては、アクリル系ポリマーとして上記のモノマー成分と他のモノマー成分との共重合体を用いることができる。即ち、モノマー成分として上記のモノマーの他に別の構造を有するモノマーを共存させて重合させてもよい。特に、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基等の不飽和二重結合を有する基を有するモノマーを共存させると高分子ゲル電解質の強度及び保液性が向上する場合がある。このようなモノマーとしては、メタクリル酸メチル、メタクリルアミド、ブタジエン、アクリロニトリル、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニルなどの化合物が使用できる。

【0018】アクリル系ポリマーを使用する場合の、アクリロイル基を有するモノマーの全モノマーに対する存在率は特に限定されないが、通常50重量%以上、好ましくは70重量%以上、特に好ましくは80重量%以上

である。上記存在率が高い方が、重合速度が早く、ゲル電解質の生産性を高めることができる点で有利である。

【0019】架橋性ポリマーは、架橋結合を有する。架橋結合は、高分子間を架橋剤によって架橋反応させることによって製造することができる。また、高分子の原料として、反応点を複数有するモノマー（以下、「多官能モノマー」ということがある）を使用することによって製造することができる。好ましくは後者の方法である。

【0020】後者の方法で架橋性ポリマーを製造する場合、原料として、多官能モノマーの外に、反応点を1つ有するモノマー（以下「単官能モノマー」ということがある）を併用することができる。多官能モノマーと単官能モノマーを併用する場合、多官能モノマーの官能基の当量比は、通常10%以上であり、好ましくは15%以上、更に好ましくは20%以上である。

【0021】最も好ましい架橋性ポリマーの製造方法としては、アクリロイル基を複数有する多官能モノマーを、必要に応じて、アクリロイル基を1つ有する単官能モノマーと共に重合する方法である。電解質中の架橋性ポリマー含量は、電解質の全重量に対して通常80重量%以下、好ましくは50%以下、さらに好ましくは20%以下である。架橋性ポリマー含量が多すぎると電解液の濃度低下によりイオン伝導度が低下してレート特性などの電池特性が低下する傾向がある。一方、架橋性ポリマーの割合が少な過ぎる場合は、ゲルの形成が困難となり溶媒の保持性が低下して流動及び液漏れが生じることがあるのみならず、電池の安全性を確保できない可能性もあるので、架橋性ポリマーの電解質に対する含有量は、通常0.1重量%以上、好ましくは1重量%以上、更に好ましくは2重量%以上、最も好ましくは5重量%以上である。

【0022】電解液の非水系溶媒に対する架橋性ポリマーの割合は、架橋性ポリマーの分子量に応じて適宜選択されるが、通常0.1重量%以上、好ましくは1重量%以上、通常50重量%以下、好ましくは30重量%以下である。架橋性ポリマーの割合が少な過ぎる場合は、ゲルの形成が困難となり電解液の保持性が低下して流動及び液漏れの問題が生じる傾向がある。架橋性ポリマーの割合が多過ぎる場合は、粘度が高くなり過ぎて取り扱いが困難となり、また、電解液の濃度低下によりイオン伝導度が低下してレート特性等の電池特性が低下する傾向にある。

【0023】非水系溶媒に溶解させる溶質は特に限定されるものではなく、従来公知のいずれもが使用できるが、リチウム塩であることが好ましい。リチウム塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiI 、 LiCl 、 LiBr 、 LiSO_2CF_3 、 $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}$

$\text{F}_3)_2$ 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiHF_2 、 LiSCN 等が挙げられ、これらのうち少なくとも1種以上のものを用いることができる。これらのうちでは、特に LiPF_6 、 LiClO_4 が好適である。これら溶質の電解液（溶質と溶媒との総量）における含有量は、通常0.5~2.5mol/lである。

【0024】非水系溶媒としては、具体的にはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの非環状カーボネート類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のグリム類、γ-ブチラクトン等のラクトン類、スルフォラン等の硫黄化合物、アセトニトリル等のニトリル類等の1種又は2種以上の混合物を挙げることができる。これらのうちでは、環状カーボネート類、非環状カーボネート類及びラクトン類から選ばれた1種又は2種以上の混合溶液が好適である。特に沸点が150℃以上の溶媒のみを使用した時に電池の安全性の向上が顕著になる。具体的には、エチレンカーボネート（沸点243℃）、プロピレンカーボネート（沸点240℃）及びγ-ブチロラクトン（沸点204℃）等が好適である。前述のように、無論これらの混合溶媒であってもよい。高沸点の溶媒は揮発性が低いため、このような溶媒を含有する電池要素を可撓性のケースに収納された場合特に、安全性が高く、変形が少ないという利点が発揮される。また、これらの分子の水素原子の一部をハロゲンなどに置換したものも使用できる。

【0025】本発明では、好ましくは、電解液に架橋性ポリマーの原料となるモノマーを含有させた状態で、多孔性膜の空隙に充填させ、その後前記モノマーを重合させることによって、ゲル状電解質を形成させる。これらのモノマーを重合する方法としては、例えば、熱、紫外線、電子線などによる手法を挙げることができるが、本発明においては、製造上の容易性から加熱又は紫外線照射によってモノマーを重合させることが好ましい。熱による重合の場合、反応を効果的に進行させるため、含浸させる電解液に熱に反応する重合開始剤をいれておくこともできる。利用できる熱重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル等のアゾ系化合物、過酸化ベンゾイル、クメンハイドロパーオキシド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の過酸化物などが使用でき、反応性、極性、安全性などから好ましいものを単独、または組み合わせて用いれば良い。尚、架橋性ポリマーを得るためには、モノマーの全官能基のうち、通常30%以上を反応させるが、40%以上を反応させることが好ましく、50%以上を反応させるのがより好ましい。

【0026】電解質層は、多孔性膜からなるスペーサーを支持体とする。スペーサーとして使用する材料として

10

20

30

40

50

は、例えば、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン類や、これらの水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたポリオレフィン類、ポリアクリロニトリル、ポリアラミド等の樹脂の多孔性膜が挙げられる。電解質に対する化学的安定性の点、印加される電圧に対する安定性の点から、好ましくは、ポリオレフィン又は、フッ素置換されたポリオレフィンであり、具体的には、ポリエチレンやポリプロピレン、これらの水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたものを挙げることができる。これらの中でも特に好ましくは、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 及びポリフッ化ビニリデンであり、最も好ましくは、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンである。無論これらの共重合体や混合物を使用することもできる。

【0027】スパーサーの原料として用いられる樹脂の数平均分子量は、通常1万以上、好ましくは10万以上であり、また通常1000万以下、好ましくは300万以下である。分子量が小さすぎると、その機械的強度が不十分となり、短絡が生じやすい傾向にある。また、分子量が大きすぎると、多孔性膜の空隙内への電解質の充填が困難になりがちであり、電池の生産効率を低下させ、またレート特性等の電池性能も低下させる傾向にある。さらに、分子量が大きすぎると、後述する可塑剤を混合した後延伸する方法等において製膜が困難になることもある。

【0028】スパーサーは多孔性膜であればよい。このような材料として、例えば、多孔性延伸膜、不織布などが挙げられるが、本発明においては延伸によって製造される延伸膜であることがより好ましい。多孔性延伸膜は、不織布よりもさらに膜内の抵抗がより均一になるため、局所的なリチウムの析出、すなわち電極間短絡の原因となるデンドライトの析出を抑制することができる。

【0029】多孔性延伸膜の延伸は、一軸又は二軸延伸のいずれであってもよいが、二軸延伸のものを使用するのが好ましい。二軸延伸とすれば、膜の縦・横の機械的強度バランスがよいので、電池製造上の取り扱いが容易となる。スパーサーの空隙率は通常30%以上、好ましくは35%以上、通常80%以下、好ましくは75%以下、さらに好ましくは72%以下である。空隙率が小さすぎると膜抵抗が大きくなりレート特性が悪化する。特に、高レートで使用した際の容量が低下する。一方、空隙率が大きすぎると、膜の機械的強度が低下する結果、電池要素の形状が変化する際に短絡が生じやすくなる。本発明においては、空隙率が大きいほど架橋性ポリマー使用による効果が顕著である。尚、空隙率は、スパーサーの原料の比重と、スパーサー製造後の比重とを測定することによって求めることができる。

【0030】スパーサーに存在する空隙の平均孔径は、通常0.2 μm 以下、好ましくは0.18 μm 以下、さ

らに好ましくは0.15 μm 以下であり、通常は0.1 μm 以上、好ましくは0.07 μm 以上である。孔径があまりに大きいと短絡が生じやすくなる一方、孔径があまりに小さいと膜抵抗が大きくなり、レート特性等の電池性能が低下する傾向にある。本発明においては、平均孔径が大きいほど架橋性ポリマー使用による効果が顕著である。尚、平均孔径は、バブルポイントテストによる孔径分布データのピーク孔径を測定することにより求めることができる。

【0031】スパーサーの膜厚は通常5 μm 以上、好ましくは7 μm 以上、更に好ましくは10 μm 以上であり、通常50 μm 以下、好ましくは28 μm 以下、さらに好ましくは25 μm 以下であり、最も好ましくは20 μm 以下である。あまりに膜厚が小さいと、マイルドショート現象による自己放電が生じやすく、あまりに膜厚が大きいとレート特性等の電池特性が不十分になるばかりでなく、体積エネルギー密度が低下する傾向にある。本発明においては、スパーサーが薄い程、架橋性ポリマー使用による効果が顕著である。

【0032】スパーサーは、通常0.3 kV以上、好ましくは0.5 kV以上の耐電圧を有する。ここで、「X kVの耐電圧を有する」とは、スパーサーを挟んでX kV以上の電圧を印加した場合、電極間に100 mA以上の電流が流れないことを意味する。耐電圧が低すぎると、電池の充電時に何らかの理由で部分的に抵抗が上昇した場合、その結果温度が異常に上昇することがある。また、自己放電を有効に防止することが困難になる傾向にある。実用的な得やすさから、耐電圧は、通常100 kV以下、好ましくは100 kV以下、さらに好ましくは10 kV以下である。

【0033】短絡をより有効に防止するため、スパーサーを局部的に加圧した場合のピン刺し貫通強度は、通常200 gf以上、好ましくは230 gf以上、さらに好ましくは300 gf以上とする。ただし、あまりにピン刺し貫通強度が大きいのは実用的ではないので、通常2000 gf以下、好ましくは1500 gf以下、より好ましくは1000 gf以下である。

【0034】また、スパーサーを一定方向に0.1 kg/cmの力で引っ張ったときに生じる歪みが1%以下となるスパーサーを使用することが好ましい。その結果、さらに短絡を有効に防止できると共に、電池製造におけるスパーサーの搬送工程及び積層工程時にスパーサーの位置精度等を保ちやすく、歩留まりを向上させることができる。ただし、あまりに上記歪みが小さいものは実用上得がたいので、通常0.01%以上、好ましくは0.1%以上である。

【0035】スパーサーの100°Cにおける熱収縮率は、1方向に対して、通常10%以下であり、好ましくは9%以下であり、より好ましくは7%以下である。ここで「1方向に対する熱収縮率」とは、例えば延伸膜に

においては、延伸方向及びその垂直方向での熱収縮率それぞれをいう。熱収縮率が大きすぎると、電池製造時の加熱や高温環境での放置等によって、電極端部での短絡がより発生しやすくなる。尚、延伸膜として二軸延伸膜を使用する場合、設計・製造上の容易性から、両延伸方向の熱収縮率を近い値とすることが好ましい。この場合、両延伸方向の熱収縮率の差は、通常 7% 以内とするが、5% 以内とするのが好ましく、4.5% 以内とすることが更に好ましい。

【0036】また、スペーサーの表面張力は、通常 40 dyne/cm 以上、好ましくは 46 dyne/cm 以上、特に好ましくは 48 dyne/cm 以上とする。その結果、多孔性膜中の空隙にゲル状電解質を十分に充填させやすくなり、生産性の向上と、レート特性の向上を実現することが可能となる。このような表面張力を有する膜とするために、通常は、スペーサーに、コロナ放電処理、プラズマ処理、フッ素ガス処理等の表面改質処理を施すのが好ましい。ただし、あまりに表面張力の大きな膜は得にくいので、表面張力は、通常 60 dyne/cm 以下、好ましくは 58 dyne/cm 以下である。

【0037】スペーサーは、例えば以下のようにして製造することができる。数平均分子量 1 万～1000 万程度、好ましくは 10 万～300 万の樹脂に不均一分散媒としての可塑剤を混合し、混練した後にシート状に成膜する。さらにこれから溶媒で可塑剤を抽出する工程と所定の倍率で縦横方向いずれかまたは両方に延伸する工程を経ることにより、所望のスペーサーを得ることが出来る。

【0038】本発明の携帯機器用電池に用いられる正極や負極は従来公知のものであればよく、正極又は負極の構造は特に限定されないが、本発明においては、正極又は負極の少なくとも一方が、正極又は負極活物質を有する正極又は負極材料層と集電体により形成されていることが好ましい。正極に使用する正極活物質としては、遷移金属酸化物、リチウムと遷移金属との複合酸化物、遷移金属硫化物等各種の無機化合物が挙げられる。ここで遷移金属としては Fe、Co、Ni、Mn 等が用いられる。具体的には、 MnO 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 等の遷移金属酸化物粉末、ニッケル酸リチウム、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウムなどのリチウムと遷移金属との複合酸化物粉末、 TiS_2 、 FeS 、 MoS_2 などの遷移金属硫化物粉末等が挙げられる。これらの化合物はその特性を向上させるために部分的に元素置換したものであっても良い。また、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセン、ジスルフィド系化合物、ポリスルフィド系化合物、N-フルオロピリジニウム塩等の有機化合物を用いることもできる。これらの無機化合物、有機化合物を混合して用いても良い。これら正極の活物質の粒径は、通常 1～30 μm 、好ましくは 1～10 μm

m とする。粒径が大きすぎても小さすぎても、レート特性、サイクル特性等の電池特性が低下する傾向にある。

【0039】負極に使用する負極活物質としてはグラファイトやコークス等の炭素系活物質が挙げられる。これらの炭素系活物質は金属やその塩、酸化物との混合体、被覆体の形であっても利用できる。またけい素、錫、亜鉛、マンガン、鉄、ニッケルなどの酸化物、あるいは硫酸塩さらには金属リチウムや $Li-Al$ 、 $Li-Bi$ 、 $Li-Sn-Cd$ などのリチウム合金、リチウム遷移金属窒化物、シリコンなども使用できる。これら負極の活物質の粒径は、通常 1～50 μm 、好ましくは 5～30 μm とする。あまりに大きすぎても小さすぎても初期効率、レート特性、サイクル特性等の電池特性が低下する傾向にある。

【0040】正極材料層及び負極材料層は、それぞれバインダーを含有しても良い。活物質 100 重量部に対するバインダーの場合は、通常 0.01 重量部以上、好ましくは 0.1 重量部以上、更に好ましくは 1 重量部以上、通常 50 重量部以下、好ましくは 30 重量部以下、更に好ましくは 15 重量部以下である。バインダーの量が少なすぎると強固な活物質層が形成させにくい。バインダーの量が多すぎると、エネルギー密度やサイクル特性に悪影響があるばかりでなく、活物質層に電解質成分を含有させる場合、活物質層中の空隙量が低下するため電解質成分を含浸させるにくくなる。適量なバインダーを使用すれば、これらの層に空隙を形成させ、且つ該空隙内に前記のゲル状の電解質を充填させることができるため、電池特性上好ましい。

【0041】バインダーとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1,1-ジメチルエチレンなどのアルカン系ポリマー、ポリブタジエン、ポリイソプレンなどの不飽和系ポリマー、ポリスチレン、ポリメチルスチレン、ポリビニルピリジン、ポリ-N-ビニルピロリドンなどの環を有するポリマー、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミドなどのアクリル誘導体系ポリマー、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンシアニドなどの CN 基含有ポリマー、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコールなどのポリビニルアルコール系ポリマー、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなどのハロゲン含有ポリマー、ポリアニリンなどの導電性ポリマーなど各種の樹脂が使用できる。また、上記のポリマーなどの混合物、変成体、誘導体、ランダム共重合体、交互共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体などであっても使用できる。また、シリケートやガラスのような無機化合物を使用することもできる。本発明においては、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデ

ン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂を使用することが好ましい。

【0042】樹脂の重量平均分子量は、通常1000以上、好ましくは10000以上、さらに好ましくは20000以上であり、通常500000以下、好ましくは100000以下、さらに好ましくは30000以下である。低すぎると塗膜の強度が低下し好ましくない。高すぎると粘度が高くなり活物質層の形成が困難になる。

【0043】正極材料層及び負極材料層は、それぞれ必要に応じて導電材料、補強材など各種の機能を発現する添加剤、粉体、充填材などを含有していても良い。導電材料としては、上記活物質に適量混合して導電性を付与できるものであれば特に制限は無いが、通常、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛などの炭素粉末や、各種の金属ファイバー、箔などが挙げられる。補強材としては各種の無機、有機の球状、繊維状フィラーなどが使用できる。

【0044】集電体としては、通常、アルミ箔や銅箔などの金属、合金等の箔を用いる。集電体の厚みは通常1〜50 μ m、好ましくは1〜30 μ mである。薄すぎると機械的強度が弱くなるが、厚すぎると電池が大きくなり、機器の中で占めるスペースが大きくなってしまい、電池の小型化が図りにくくなる。携帯機器用電池の場合、正極及び負極の厚さは、それぞれ通常1 μ m以上、好ましくは10 μ m以上であり、通常は500 μ m以下、好ましくは200 μ m以下である。あまりに厚くても薄くても容量やレート特性等の電池性能が低下する傾向にある。

【0045】携帯機器用電池を構成する電池要素は、正極、負極及び電解質層とを有する単位電池要素よりなる。電池要素の形態としては、例えば、平板状の単位電池要素を複数枚積層した平板積層型、長尺に形成した単位電池要素を平板状となるように捲回した平板状捲回型、さらには、長尺に形成した単位電池要素を円筒状に捲回した円筒捲回型を挙げることができる。本発明においては、生産性及び小型化が可能である点から、電池要素の形態は、平板状捲回型又は平板積層型であることが好ましい。

【0046】電池要素が平板状捲回型の形態を採る場合、単位電池要素の捲回数は、通常5以上、好ましくは6以上、更に好ましくは7以上であり、通常20以下、好ましくは15以下、更に好ましくは10以下である。捲回数が少ないと、携帯機器用電池の全体としての容量が少なくなる一方、捲回数が多すぎると、携帯機器用電池の小型化が図りにくくなる。

【0047】電池要素が平板積層型の形態を採る場合、単位電池要素の積層数は、通常5層以上、好ましくは8層以上、更に好ましくは10層以上であり、通常50層以下、好ましくは30層以下、更に好ましくは25層以

下である。積層数が少ないと、携帯機器用電池の全体としての容量が少なくなる一方、積層数が多すぎると、携帯機器用電池の小型化が図りにくくなる。

【0048】単位電池要素は、通常、正極と負極との間に電解質層を有する。安全性確保の観点から、電解質層の面積を正極又は負極、好ましくはその両者の面積よりも大きくすることが好ましい。このときの面積比は特に限定されないが、携帯機器用電池の小型化を図る観点、及び支持体であるスペーサーの熱収縮を考慮すると、電解質層の面積を正極又は負極の面積の120%以下とすることが好ましく、115%以下とすることが更に好ましく、110%以下とすることが最も好ましい。尚、「電解質層の面積」とは、電解質層と正極又は負極との接触面における電解質層の面積をいい、「正極又は負極の面積」とは、該接触面における正極又は負極の面積をいう。

【0049】また、電解質層の面積を正極又は負極の面積よりも大きくしても、電池要素に熱が加わることによってスペーサーが収縮する結果短絡が生じやすくなる。従って、スペーサーの熱収縮率が大きい程、電解質層の面積は相対的に大きくする必要がある。換言すれば、熱収縮率の小さいスペーサー程、電解質層の面積を小さくすることができ、その結果より電池を小型・軽量化できる。

【0050】本発明に係る携帯機器用電池は、通常、電池要素を所定の外装ケースに収納してなる電池収納体からなる。使用する外装ケースの形態は特に限定されないが、小型化が可能となる点から可撓性のある外装ケースが好ましい。可撓性のある外装ケースとは柔軟性、屈曲性等形状可変性を有するケースを意味し、その具体例としては、ビニール袋の様な高分子フィルムからなる袋、高分子フィルムからなる真空包装用袋もしくは真空パック、金属箔と高分子フィルムとのラミネート素材からなる真空包装用袋もしくは真空パック、プラスチックで形成された缶、プラスチックの板で挟んで周囲を溶着、接着、はめ込み等で固定したケース等が挙げられる。これらの中では、気密性、形状可変性の点で高分子フィルムからなる真空包装用袋もしくは真空パック、または金属箔と樹脂（高分子フィルム）とのラミネート素材からなる真空包装用袋もしくは真空パックが好ましい。

【0051】材質としては、プラスチック、高分子フィルム、金属フィルム、ゴム、薄い金属板、金属層と樹脂層とを有するラミネートフィルム等が挙げられる。ケースの材質として、特に好ましいのは、金属層の両面を樹脂層で被覆したラミネートフィルムである。ラミネートフィルムを電池要素の外装ケースとして用いれば、携帯機器用電池の軽量化・小型化が達成される。その一方で、外装ケースとして金属缶を用いる場合と比較して、ラミネートフィルムは剛性等の機械的強度が劣る結果、加熱時に短絡が発生する可能性が相対的に高い。従っ

て、可撓性のあるラミネートフィルムを外装ケースとするような携帯機器用電池においては、電池要素自体の安全性をより高くすることが必要となるが、本発明においては架橋性ポリマーを用いることにより、安全性を高めることが可能になる。換言すれば、ラミネートフィルムを電池要素の外装ケースとして用いた場合に本発明の効果が顕著となる。

【0052】尚、電池要素は、上記ケース中に減圧状態で封入されるのが、装置の小型化及び電池素子の接触の面から好ましい。この場合、大気圧との差分が電池素子を押さえ付ける力となる。特に好ましいのは、金属層の両面を樹脂層で被覆したラミネートフィルムからなるケースを使用して、この中に、電池要素を減圧状態で密封して収納することである。

【0053】本発明においては、携帯機器用電池の軽量化、及び単位重量あたりのエネルギー効率の向上を図る観点から、電池収納体の重量に占める可撓性のある外装ケースの重量は、なるべく小さくすることが好ましい。具体的には、電池収納体の重量に対する可撓性のある外装ケースの重量が、10%以下であることが好ましく、8%以下であることが特に好ましく、6%以下とすることが最も好ましい。ここで、「電池収納体の重量」とは、電池要素が可撓性のある外装ケースに封入された状態における全重量をいい、外装ケース外部に設けられる安全性確保のための保護回路等は含まれない。但し、必要に応じて可撓性のある外装ケースの内部に収納される電極取り出し用のタブ（この場合、タブの一部は可撓性のある外装ケース外部に取り出されることとなる）や絶縁性確保のための樹脂板等は、「電池収納体の重量」に含まれるものとする。

【0054】尚、電池の携帯機器への装着等の利便を図るため、可撓性のある外装ケースに電池を封入し好ましい形状に成形後、必要に応じてこれら複数のケースをさらに剛性を持つ外装ケースに収納することも可能である。本発明に係る携帯機器用電池は携帯機器に搭載されるものであればよく、携帯機器の用途は特に限定されない。携帯機器としては、例えば、カラーノートパソコン、白黒ノートパソコン、ペン入力パソコンポケット（パームトップパソコン）、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電池ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディターミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、携帯用DVDプレーヤー、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、携帯用mp3プレーヤー、電機シェーバー、電子翻訳機、自動車電話、トランシーバー、電動工具、電子手帳、電卓、メモリーカード、テープレコーダー、ラジオ、腕時計型多機能モバイル、バックアップ電源、（デジタル）カメラ、ペースメーカーや補聴器等の医療機器等を挙げることができる。

【0055】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施に限定されるものではない。

〈正極の製造〉 LiCoO_2 （平均粒径 $5\mu\text{m}$ ：日本化学工業製）90重量部に対して、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（PVdF）5重量部、及びアセチレンブラック5重量部を、固形分が56重量%となるようにNMP中に溶解して、正極用塗布溶液を調整した。そして、厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム製タブ付正極集電体上（電極部分に対応する部分の大きさ： $50\text{mm}\times 30\text{mm}$ ）に、上記溶液を塗布した後、これを乾燥させて正極材料層とした。尚、この時、乾燥後の正極の膜厚が $60\mu\text{m}$ となるように塗布量を調節した。

〈負極の製造〉メソカーボン粒子（MCMB）平均粒径 $6\mu\text{m}$ ：大阪ガスケミカル製）90重量部に対して、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（PVdF）10重量部を、固形分48重量%となるようにNMP中に溶解して、負極用塗布溶液を調整した。そして、厚さ $20\mu\text{m}$ の銅製タブ付負極集電体上（電極部分に対応する部分の大きさ： $50\text{mm}\times 30\text{mm}$ ）に、上記溶液を塗布した後、これを乾燥させて負極活物質層とした。尚、この時、乾燥後の負極の膜厚が $52\mu\text{m}$ となるように塗布量を調節した。

〈電解質溶液の製造〉 LiPF_6 をプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの体積比率1：1の混合溶媒に溶解（濃度 1mol/L ）してなる電解液93重量部に、多官能モノマーとして、ポリエチレングリコールジアクリレート（平均ポリエチレングリコールユニット数=約4、東亜合成製 商品名：ArionixM-240）4.67重量部とトリメチロールプロパンエチレンオキシド変性トリアクリレート（平均ポリエチレングリコールユニット数=約2、東亜合成製 商品名：ArionixM-370）2.33重量部とを加え、さらに重合開始剤（化薬アクゾ製 商品名：Trignox 23 C-70）を0.1重量部加えて、電解質溶液を得た。

〈電池要素の作製〉前記正極、所定のスペーサー（多孔性膜）、及び前記負極それぞれに前記電解質溶液を塗布・含浸後、この順に平板状に積層し、 90°C で5分間加熱することに電解質をゲル化した。その後、電解質層の縦・横の長さが、正極・負極のそれよりも、上下左右それぞれ 0.5mm ずつ長くなるように、余分な部分の電解質層を裁断して単位電池要素とした。すなわち、電解質層の面積と、正極又は負極の面積との面積比は、それぞれ $105.4\% \left(\left\{ (51 \times 31) / (50 \times 30) \right\} \times 100 = 105.4 \right)$ であった。

〈電池の作製〉上記のようにして得られた電池要素を、ナイロン／アルミニウム／ポリプロピレンからなる可撓性のラミネーションバッグに正極負極の端子（タブ）を

突設させつつ、真空封止することでリチウム二次電池を得た（電池収容体）。

（電池特性評価）

（1）Rate の設定及び容量測定

LiCoO₂ の 1 時間当たりの放電量 133mAh/g とし、これと正極の活物質質量の比から放電容量速度を 1C として Rate を設定した。

【0056】リチウム二次電池を、定電流・定電圧モード、充電速度（1/5）C の条件で、4.2V まで充電（充電電流が（1/100）C に制御されたところで充電終了）後、定電流モード、放電速度（1/5）C の条件で、2.7V まで放電し、容量を測定した。この容量をもとに LiCoO₂ の 1g あたりの電池の容量を定義した。

（2）高温保持時の短絡発生率の測定

リチウム二次電池を、定電流・定電圧モード、充電速度（1/5）C の条件で、4.2V まで充電（充電電流が（1/100）C に制御されたところで充電終了）後、150℃まで昇温（昇温スピード：2℃/min）した。そして、150℃で保持した状態で 20 分以内に電圧が 2V 以下に低下する電池の発生数（試験点数：X）を求め、下記数式に示すように、試験点数に対する比率を短絡発生率（%）とした。

【0057】

【数 1】 $\{ (\text{短絡発生数}) / (\text{試験点数}) \} \times 100 = \text{短絡発生率 (\%)}$

（3）熱収縮率の測定

100mm 角の大きさに切り出した所定のスペーサー（多孔性膜）を、100℃で 5 分間加熱し、加熱前後の縦・横方向の長さを測定した。そして、下記数式に示すように、その変化の割合を熱収縮率（%）とした。尚、下記数式は縦方向の熱収縮率を求めるためのものであるが、横方向の熱収縮率も同様の数式を用いて計算した。

【0058】

【数 2】 $\{ ((\text{縦方向の加熱前の長さ}) - (\text{縦方向の加熱後の長さ})) / (\text{縦方向の加熱前の長さ}) \} \times 100 = \text{熱収縮率 (\%)}$

実施例 1：数平均分子量 80 万のポリエチレンの二軸延伸によって作製した、膜厚 16μm、空孔率 45%、平均孔径 0.1μm のスペーサー（多孔性膜）を使用し、上記〈電池要素の作製〉に従って単位電池要素を製造した。その後、上記〈電池の作製〉の方法に従って、可撓性のあるラミネーションバッグに前記単位電池要素を収納した電池を製造し、この電池の容量及び短絡発生率を評価した。結果を表 1 に示す。

【0059】また、上記スペーサー（多孔性膜）の熱収縮率の測定結果も表 1 に合わせて示す。

実施例 2：スペーサーとして、数平均分子量 80 万のポリエチレンの二軸延伸によって製造した膜厚 18μm、空孔率 50%、平均孔径 0.1μm のスペーサー（多

孔性膜）を使用したこと以外、実施例 1 と同様の条件で電池を製造し、容量及び短絡発生率を評価した。また、上記スペーサー（多孔性膜）の熱収縮率の測定も行った。その結果を表 1 に示す。

実施例 3：スペーサーとして、数平均分子量 80 万のポリエチレンの二軸延伸によって製造した膜厚 10μm、空孔率 40%、平均孔径 0.1μm のスペーサー（多孔性膜）を使用したこと以外、実施例 1 と同様の条件で電池を作製し、容量及び短絡発生率を評価した。また、上記スペーサー（多孔性膜）の熱収縮率の測定も行った。その結果を表 1 に示す。

比較例 1：LiPF₆ をプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの体積比率 1：1 の混合溶媒に溶解（濃度 1mol/L）してなる溶液 40.5 重量部に、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン（PVdF-HFP）共重合ポリマー（Atocchem 社製 商品名：Kynar 2801）4.5 重量部をテトラヒドロフラン 55 重量部に溶解させた溶液を混合したものを、スペーサー含浸用電解質溶液として用いた。この電解質溶液を実施例 1 で使用したスペーサー（多孔性膜）に含浸させた後、風乾してテトラヒドロフランを揮発させることにより電解質層を製造した。このようにして得られた電解質層を用いた以外は、実施例 1 と同様の条件で電池を製造し、容量及び短絡発生率を評価した。結果を表 1 に示す。

比較例 2：スペーサーとして、数平均分子量 80 万のポリエチレンの二軸延伸によって製造した膜厚 25μm、空孔率 35%、平均孔径 0.1μm のスペーサー（多孔性膜）を使用したこと以外、比較例 1 と同様の条件で電池を製造し、容量及び短絡発生率を評価した。また、上記スペーサー（多孔性膜）の熱収縮率の測定も行った。その結果を表 1 に示す。

実施例 4：実施例 1 と同様にして製造した単位電池要素を 20 個用意し、これを負極集電体が上下の最外面となる順序で交互に積層した。正極タブをまとめた後、これに電流を取り出す端子を接続した。同様に、負極タブもまとめて電流を取り出す端子を接続した。その後、得られた電池要素を上記〈電池の作製〉に従って、可撓性のあるラミネーションバッグに電流取り出し端子を突設させつつ、真空封止することで、電池収納体を得た。この時、ラミネーションバッグの重量が電池収納体の重量の 10% 以下になるようにした。すなわち、電池収納体の重量が 17.00g、ラミネーションバッグの重量が 0.92g となるように、ラミネーションバッグの重量を調節した（電池収納体に対する、ラミネーションバッグの重量は 5.4%）。

【0060】このようにして得た電池の容量及び短絡発生率を評価した。その結果を表 1 に示す。

【0061】

【表 1】

(表-1)

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	実施例 4
スペーサーの熱収縮率 (%)	縦方向	6.5	8.2	1.5	6.5	5.2	6.5
	横方向	2.8	3.9	0.7	2.8	2.5	2.8
電池容量 (mAh/g)		137	140	140	135	137	141
短絡発生率 (%)	試験点数	2	2	2	3	3	3
	短絡発生数	0	0	0	3	3	0
	発生率 (%)	0	0	0	100	100	0

【0062】表-1において、同じスペーサーを用いて実験した、実施例1及び比較例1の結果を比較すると、実施例1の短絡発生率は0%であるのに対し、比較例1のそれは100%となった。この結果から、電解質に架橋性ポリマーを含ませることにより、電池の安全性が改善されることがわかる。さらに、比較例2と実施例1及び実施例2との結果を比較する。実施例1及び実施例2のスペーサーの熱収縮率は、比較例2のそれよりもそれぞれ大きい。一方、実施例1及び実施例2の短絡発生率は共に0%であるのに対し、比較例2のそれは100%という結果になった。すなわち、熱収縮しやすいスペーサーを使用しても、電解質に架橋性ポリマーを含ませることによって、電池の安全性が十分確保されることがわかる。

【0063】実施例4においては、単位電池要素を20*

*層積層することにより電池要素全体の活物質質量が増加しているため、他の実施例・比較例の電池よりも電池内に熱がこもりやすい。従って、高温にさらされたときの電池の短絡がより発生しやすくなるが、3サンプルを測定しても短絡発生率は0%であった。すなわち、実使用レベルの電池においても、電解質に架橋性ポリマーを含ませることによって電池の安全性が十分確保されていることがわかる。

【0064】

【発明の効果】本発明によれば、多孔性膜からなるスペーサーに架橋性ポリマーを含浸した電解質層を用いると、安全性の高く、小型化、軽量化が達成された携帯機器用電池を提供することができる。また、容量やレート特性等の電池特性に優れ、エネルギー密度が高い携帯機器用電池を提供することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H011 AA13 CC02 CC06 CC10
 5H021 BB05 EE04 EE24 HH00
 5H029 AJ12 AK03 AK05 AK16 AK18
 AL01 AL02 AL06 AL07 AL08
 AL12 AM00 AM16 CJ01 CJ02
 DJ02 DJ04 DJ09 HJ00 HJ01
 HJ07